

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08001864 A**

(43) Date of publication of application: **09.01.96**

(51) Int. Cl

**B32B 15/08**  
**B32B 15/08**  
**B05D 7/24**  
**B29C 59/00**  
**C08L 67/02**  
**C09D167/00**

(21) Application number: **06159653**

(22) Date of filing: **20.06.94**

(71) Applicant: **NIPPON STEEL CORP**

(72) Inventor: **TAKANO KOJIRO**  
**YOSHIHARA RYOICHI**

**(54) HIGH CORROSION-RESISTANT COATED STEEL  
PLATE WITH EXCELLENT WORKING ADHESIVE  
PROPERTIES**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a coated steel plate having excellent surface gloss, hardness and corrosion resistance by forming a thermoplastic resin laminated layer of a resin laminated layer in which specific weight % of polyolefin resin is mixed with polyethylene terephthalate resin.

**CONSTITUTION:** After a zinc electroplated steel plate is heated to 200°C, polyethylene terephthalate resin in which 20-35wt.% of polyolefin resin is added is laminated 30, 60, 100 $\mu$ m thick on one side surface of the plate by an extrusion method. Then, it is coated 5 $\mu$ m with epoxy paint by a roll coater method, baked at 230°C for one minute, then similarly coated 20 $\mu$ m with polyester paint, and baked at 230°C for 2 minutes to be dry cured. In this

case, if the adding quantity of the polyolefin is less than 20wt.%, a stress alleviation at a worked part is not sufficient, and hence its adhesive strength is lowered. If it exceeds 35wt.%, the stress alleviation is sufficient, but since the adhesivity of the polyolefin resin with the plate is low, it is entirely lowered.

**COPYRIGHT: (C)1996,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-1864

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	1 0 4 Z	7148-4F		
	G			
B 0 5 D 7/24	3 0 1 V	7415-4F		
B 2 9 C 59/00	E	9446-4F		
C 0 8 L 67/02	L P A			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-159653	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成6年(1994)6月20日	(72) 発明者	高野 浩次郎 兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内
		(72) 発明者	吉原 良一 兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 秋沢 政光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 加工密着性の極めて優れた高耐食性塗装鋼板

(57) 【要約】

【目的】 加工密着性に優れた高耐食性塗装鋼板を提供する。

【構成】 鋼板の少なくとも片面に、第1層として30～200 $\mu$ mの熱可塑性樹脂ラミネート層を有し、第2層として10～30 $\mu$ mのエステル系若しくはアルキド系の熱硬化性塗料の塗膜層又は30～100 $\mu$ mのビニール系の熱可塑性塗料の塗膜層を有する。熱可塑性樹脂ラミネート層は、ポリエチレンテレフタレート樹脂に対してポリオレフィン樹脂を20～35wt%混合した樹脂ラミネート層である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の少なくとも片面に、第1層として30～200 $\mu$ mの熱可塑性樹脂ラミネート層を有し、第2層として10～30 $\mu$ mのエステル系又はアルキド系の熱硬化性塗料の塗膜層を有する塗装鋼板において、上記熱可塑性樹脂ラミネート層が、ポリエチレンテレフタレート樹脂に対してポリオレフィン樹脂を20～35wt%混合した樹脂ラミネート層であることを特徴とする加工密着性の極めて優れた高耐食性塗装鋼板。

【請求項2】 鋼板の少なくとも片面に、第1層として30～200 $\mu$ mの熱可塑性樹脂ラミネート層を有し、第2層として30～100 $\mu$ mのビニール系の熱可塑性塗料の塗膜層を有する塗装鋼板において、上記熱可塑性樹脂ラミネート層が、ポリエチレンテレフタレート樹脂に対してポリオレフィン樹脂を20～35wt%混合した樹脂ラミネート層であることを特徴とする加工密着性の極めて優れた高耐食性塗装鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は密着性、耐食性、加工性に優れた塗装鋼板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、鋼板の意匠性、耐食性を向上させる目的で、各種の有機皮膜が鋼板上に施されている。特に近年は、家電、建材用途で、製品の製造工程省略を目的として、鋼板を加工したあとに塗装するのに代えて加工前に鋼板に塗装したプレコート材を使用する比率が増大している。

【0003】耐食性に対する要求は益々高度化しており、こうした高耐食性を確保する方法として、塗装用の原板に表面処理鋼板を使用したり、塗膜厚を厚くする方法等が実施されている。

【0004】従来の厚膜型塗装鋼板は、熱硬化性樹脂を有機溶剤又は水に溶解又は分散し、スプレー法、ロールコーター法、静電塗装法等々の方法で塗装し、加熱乾燥を行って製造されている。また、近年は、事前に着色され、また必要に応じて絵柄が印刷されていることもある熱可塑性樹脂フィルムをラミネートしたラミネート鋼板が製造されている。前者の熱硬化性樹脂塗装鋼板は、塗装樹脂の種類を選択することで、塗膜の硬度、耐汚染性、耐候性等々の塗膜物性を制御でき、耐食性も良好であるが、年々要求が厳しくなる耐食性については不十分になりつつある。すなわち、耐食性を向上させるためには有機樹脂の塗膜層を厚くする必要があるが、塗装法では1回の塗装で得られる塗膜厚みに限界があり、塗膜層を厚くするには2回以上の塗装が必要となり、複数回の塗装を施すことは、製造費用が高くなったり、また、排出される有機溶剂量、廃ガス量が多くなる等の環境上の問題があった。また、後者の熱可塑性樹脂フィルムラミネート鋼板では、溶剤を使用せずに厚膜の被覆が可能で

あるが、硬度、耐汚染性、耐候性等の表面特異性が熱硬化性樹脂塗装鋼板に劣る場合が多く、利用できる用途に限られることも問題である。

【0005】また、特願平4-273547号明細書には、新しいタイプの厚膜型塗装鋼板として、下層に熱可塑性樹脂を有し、その上層には熱硬化性塗料あるいは熱可塑性塗料を配置した2層構造による塗装鋼板が記載されている。これは、熱可塑性樹脂層で厚膜化することにより耐食性を確保し、その熱可塑性樹脂層の上に従来型の熱硬化性塗料を塗装することにより表面特性を確保するものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】特願平4-273547号明細書記載の厚膜型塗装鋼板のうち、熱可塑性樹脂ラミネート層としてポリエチレンテレフタレート（PET）層を用いた塗装鋼板は、密着性、加工性、耐食性に優れている。しかしながら、より厳しい密着性が要求される用途で評価を行ったところ、密着性が十分でなく、下地鋼板と熱可塑性樹脂層との間で剥離を生じることが判った。本発明は、下層にPET樹脂ラミネート層を有し、その上層に熱硬化性塗料あるいは熱可塑性塗料を配置した塗装鋼板において、前述の密着性の問題を解決した表面光沢、硬度、耐食性の良好な塗装鋼板を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、鋼板の少なくとも片面に、第1層として30～200 $\mu$ mの熱可塑性樹脂ラミネート層を有し、第2層として10～30 $\mu$ mのエステル系又はアルキド系の熱硬化性塗料の塗膜層を有する塗装鋼板において、上記熱可塑性樹脂ラミネート層が、ポリエチレンテレフタレート樹脂に対してポリオレフィン樹脂を20～35wt%混合した樹脂ラミネート層であることを特徴とする加工密着性の極めて優れた高耐食性塗装鋼板、及び、鋼板の少なくとも片面に、第1層として30～200 $\mu$ mの熱可塑性樹脂ラミネート層を有し、第2層として30～100 $\mu$ mのビニール系の熱可塑性塗料の塗膜層を有する塗装鋼板において、上記熱可塑性樹脂ラミネート層が、ポリエチレンテレフタレート樹脂に対してポリオレフィン樹脂を20～35wt%混合した樹脂ラミネート層であることを特徴とする加工密着性の極めて優れた高耐食性塗装鋼板である。

## 【0008】

【作用】鋼板とPET樹脂層との密着性をより向上させるためには、PET樹脂中に熱可塑性ポリオレフィン樹脂を混合すれば良好な密着性が確保できる。すなわち、密着性の評価は加工部位で行われ、これはPET樹脂面に応力が加わった状態である。そこで、PET樹脂中の応力を緩和する処置を行えば密着性が改善されと考え、PET樹脂中に熱可塑性ポリオレフィン樹脂を混合することによって加工応力を緩和し、良好な密着性を確

保して、より密着性が要求される用途においても十分な性能を発揮できる高耐食性塗装鋼板を発明した。

【0009】以下、本発明の内容を詳細に述べる。

【0010】まず、本発明では鋼板について特に限定するものではないが、塗膜との密着性及び耐食性向上のために表面処理した鋼板を用いるのが好ましい。例えば、冷延鋼板に磷酸塩処理、クロメート処理を施した鋼板、又、亜鉛、亜鉛-ニッケル合金めっき等の金属めっきを施した後、同じく磷酸塩処理、クロメート処理等の処理を施した鋼板が使用される。特に高耐食性を確保するためには、後者の金属めっきを施した表面処理鋼板が望ましい。

【0011】PET樹脂は、樹脂中に、-OH基、C=O基等の官能基を有するため、鋼板との密着が可能である。そして、PET樹脂中の非晶質PET樹脂成分を増加させると密着性はさらに向上する。本発明に使用するPET樹脂には、一般に使用されるPET樹脂をベース樹脂として使用できる。また、PET樹脂中にポリオレフィン樹脂を添加すると耐衝撃性等、内部応力の緩和が見られることから、PET樹脂中にポリオレフィン樹脂を添加することが行われている。ポリオレフィンとはPET樹脂と物性が異なり、添加量が多くなるとPET樹脂の硬度、フレーバー性といった表面特性等を阻害するため、一般に15%程度の添加に止められている。

【0012】しかし、本発明においては、塗装鋼板の表面特性は上層に被覆する塗料で確保するので、PET樹脂中へのポリオレフィン樹脂の添加を加工時の内部応力を緩和させる最大域まで行うことができる。ポリオレフィンの添加量が20wt%未満では加工部での応力緩和が十分でないため、密着力が弱くなる。また、35wt%を越えて添加すると、応力緩和は十分であるが、ポリオレフィン樹脂と鋼板との密着性が低い場合、全体として密着性を低下させる。PET樹脂中へ添加するポリオレフィン樹脂としては、前述のように耐衝撃性改善を目的として使用されているポリオレフィン樹脂が使用できる。好ましくは、エチレンと不飽和カルボン酸とが共重合したアイオノマー樹脂を使用する。アイオノマー樹脂としては、具体的には、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸との共重合体のカルボキシル基の一部又は全部がナトリウム、カリウムなどの金属で中和されたものが好適である。さらに、PET樹脂中へのポリオレフィン樹脂の混合は、メルトブレンドのほうが均一な分散状態となるため、ドライブレンドより望ましい。

【0013】熱硬化性塗料及び熱可塑性塗料には、通常の塗装鋼板で使用される各種の塗料、即ち、有機溶剤又は水に溶解、分散した通常の塗料が使用できる。熱硬化性塗料及び熱可塑性塗料の種類、皮膜の構成並びに皮膜の膜厚は特に限定するものではなく、従来の塗装鋼板と

同じく、目的に応じた皮膜構成又は膜厚とすればよい。

【0014】先ず、皮膜の種類であるが、加工性に優れた塗膜としたい場合は、塩化ビニルゾル塗料、ポリエステル系塗料を選択すればよい。また、表面の光沢、高硬度が必要な場合は、アクリル系塗料やメラミン系塗料を選択すればよい。

【0015】次に、皮膜の構成についてであるが、前記塗料を樹脂ラミネート層の上に直接塗装すると、樹脂ラミネート層とその上層の塗料樹脂との間で優れた密着性が得られないことがある。こうした場合は、樹脂ラミネート層の上に先ず両方の樹脂との密着性に優れた塗料、例えばエポキシ樹脂系塗料等を塗装し、しかる後に前記塗料を塗装すればよい。また、非常に高い表面硬度等が必要な場合は、前記塗料樹脂の上層に紫外線硬化樹脂等を塗装してもよい。

【0016】樹脂ラミネート層の厚みは30~200 $\mu$ mとする。厚みが薄くなると耐食性確保のために上層の塗料層を厚膜にする必要があり、前述の問題がある。また、200 $\mu$ mの厚みがあれば耐食性はほぼ飽和状態となるため、それ以上厚くすることは経済的でない。また、上層の塗料層の厚みは、硬度、耐汚染性、耐候性といった表面特性を確保するために、エステル系、アルキド系では10~30 $\mu$ m、ビニル系では30~100 $\mu$ mが必要である。

【0017】以上のように、本発明の塗装鋼板は、塗装鋼板に要求される各種品質特性を樹脂ラミネート層と塗料層とで機能を分担して確保する。すなわち、樹脂ラミネート層は主に耐食性、密着性、塗料層は硬度、色調、耐候性、及び意匠性等の表面品質を確保するものであり、樹脂ラミネート層と鋼板との密着性をより向上させ、強い密着性が要求される用途についても良好な密着性を有する塗装鋼板である。

【0018】

【実施例1】0.6mmの低炭素冷延鋼板に亜鉛めっき(20g/m<sup>2</sup>)し、その上層にクロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板を原板として使用した。この電気亜鉛めっき鋼板を200℃に加熱したあと、鋼板の片面にポリオレフィン(商品名;ハイミラン、三井デュポンポリケミカル社製)が添加されたPET樹脂をエクストルージョン法で30、60、100 $\mu$ mの厚みにラミネートした。次に、ロールコーター法によりエポキシ系塗料を5 $\mu$ m塗装し、230℃×1分で焼き付けた後に、同じくロールコーター法で市販のポリエステル系樹脂塗料を20 $\mu$ m塗装し、230℃×2分で焼き付け条件で乾燥硬化させた。このようにして製造した塗装鋼板の加工密着性、耐食性について調査し、その結果を表1に示す。

【0019】

【表1】

	ラミネート 層の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	PET樹脂の ポリオレフィン 添加量 (wt%)	加工密 着性1 *1	加工密着性2 *2		耐食性 *3
実施例 ①	30	25	◎	◎	100/100	○
実施例 ②	60	25	◎	◎	100/100	○
実施例 ③	100	25	◎	○	98/100	○
実施例 ④	100	30	◎	◎	100/100	◎
実施例 ⑤	100	35	◎	○	95/100	○
比較例 ①	100	15	◎	×	60/100	×
比較例 ②	100	45	◎	×	65/100	△

【0020】\*1) 加工密着性1: 塗装鋼板を180°折り曲げ加工し、折り曲げ部の亀裂を20倍ルーペで観察する。

◎; 塗膜の亀裂が認められない、

○; 微細な亀裂が認められる、

△; 塗膜の亀裂が認められる。

【0021】\*2) 加工密着性2: 塗装鋼板を沸騰水中に2時間浸漬し、2mm角基盤目を入れたのち、6.5mのエリクセン押し出し加工を行う。そのあとエリクセン部の皮膜をテープ剥離し、100柵目のうち幾つ皮膜 (鋼板とPET樹脂層間) が残っているかを調査する。

【0022】\*3) 耐食性: 塗装鋼板を180°折り曲げ加工し、その試験片の塩水噴霧試験を行う。4000時間の塩水噴霧を行ったあとの錆発生状況で評価する。

◎; 錆発生が全く認められない、

○; 僅かに白錆 (亜鉛の腐食生成物) が認められる、

△; 白錆のほか赤錆が認められる、

×; 加工部の50%以上に赤錆発生。

【0023】実施例①～⑤は良好な密着性を有しており、長期間の耐食性評価においても良好な耐食性を有し

ていることが判る。一方、ポリオレフィン樹脂添加量が従来の添加量である比較例①及びポリオレフィン樹脂添加量が多すぎる比較例②は密着性が悪く、耐食性評価においても錆の発生が見られることが判る。

【0024】

【実施例2】0.6mmの低炭素冷延鋼板に亜鉛めっき ( $20\text{g}/\text{m}^2$ ) し、その上層にクロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板を原板として使用した。この電気亜鉛めっき鋼板を200℃に加熱したあと、鋼板の片面にポリオレフィン (商品名: ハイミラン、三井デュポンポリケミカル社製) が添加されたPET樹脂をエクストルージョン法で30、60、100 $\mu\text{m}$ の厚みにラミネートした。次に、ロールコーター法によりエポキシ系塗料を5 $\mu\text{m}$ 塗装し、230℃×1分で乾燥焼き付けた後に、同じくロールコーター法で市販の塩化ビニール系樹脂塗料を50 $\mu\text{m}$ 塗装し、230℃×2分で焼き付け硬化させた。このようにして製造した塗装鋼板の加工密着性、耐食性について調査し、その結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

	ラミネート 層の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	PET樹脂の ポリオレフィン 添 加 量 (wt%)	加工密 着性 1 * 1	加工密着性 2 * 2		耐食性 * 3
実施例 ①	30	25	◎	◎	100/100	○
実施例 ②	60	25	◎	○	99/100	○
実施例 ③	100	25	◎	○	95/100	○
実施例 ④	100	30	◎	◎	100/100	◎
実施例 ⑤	100	35	◎	○	92/100	○
比較例 ①	100	15	◎	×	55/100	×
比較例 ②	100	45	◎	×	56/100	△

【0026】実施例①～⑤は良好な密着性を有しており、長期間の耐食性評価においても良好な耐食性を有していることが判る。一方、ポリオレフィン樹脂添加量が従来の添加量である比較例①及びポリオレフィン樹脂添加量が多すぎる比較例②は密着性が悪く、耐食性評価においても錆の発生が見られることが判る。

【0027】

【発明の効果】本発明により、強い密着性、高耐食性が要求される用途への塗装鋼板の提供が可能になり、本発明の高耐食性塗装鋼板は、家電、建材等々の多くの用途で極めて高耐食性が要求されるものに使用できる。また、本発明の高耐食性塗装鋼板は、厚膜型塗装鋼板にもかかわらずその大部分が熱可塑性樹脂であり、塗装に伴う有機溶剤の使用を減少させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C09D 167/00

識別記号

PLA

庁内整理番号

FI

技術表示箇所